

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

HEREBY CERTIFY THAT THIS  
CORRESPONDENCE IS BEING DEPOSITED  
WITH THE UNITED STATES POSTAL  
SERVICE AS FIRST-CLASS MAIL IN AN  
ENVELOPE ADDRESSED TO:  
COMMISSIONER FOR PATENTS,  
WASHINGTON, DC 20231 ON THIS *30th*  
DAY OF *May*, 2002.  
*J. Lynn Ferry*  
J. LYNN FERRY

APPLICANT: STEFFEN DENZINGER ET AL. )  
SERIAL NO. 10/016,089 ) ART UNIT: 1753  
FILED: DECEMBER 13, 2001 ) EXAMINER: TO BE ASSIGNED  
FOR: RADIATION-SENSITIVE RECORDING )  
MATERIAL HAVING A STRUCTURED )  
BACK )

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The applicants submit herewith a copy of a certified priority document number 100 63 591.1.

No additional fee is believed due. If there are any additional fees due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is hereby authorized to charge or credit any overpayment to Deposit Account No. 03-2775.

An early and favorable response is earnestly solicited.

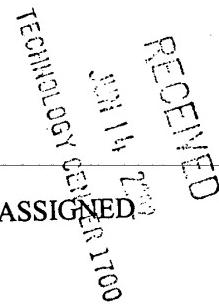
Respectfully submitted,  
CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP

By

Ashley I. Pezzner

Reg. No. 35,646

Tel. (302) 888-6270



COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

W100004 US  
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



10016089

#4

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung

RECEIVED  
JULY 14 2001  
TECHNOLOGY CENTER 1700

Aktenzeichen: 100 63 591.1  
Anmeldetag: 20. Dezember 2000  
Anmelder/Inhaber: AGFA-GEVAERT N.V.,  
Mortsel/BE  
Bezeichnung: Strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial  
mit strukturierter Rückseite  
IPC: G 03 F, B 41 N

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Juli 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

## Strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit strukturierter Rückseite

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung von Offsetdruckplatten mit einem bahn- oder plattenförmigen Träger, einer strahlungsempfindlichen Schicht auf der Vorderseite des Trägers und einer kontinuierlichen, pigmentpartikelfreien Schicht auf der Rückseite des Trägers. Sie betrifft daneben ein Verfahren zur Herstellung des Aufzeichnungsmaterials.

Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung von Offsetdruckplatten (auch bezeichnet als „vorsensibilisierte Druckplatten“) werden üblicherweise in Stapeln zu 20 Stück oder mehr ausgeliefert. Längere Lagerzeiten, Einwirkung von Druck und/oder erhöhte Umgebungstemperaturen führen oftmals dazu, daß die Platten aneinander haften. Bei der Entnahme einzelner Platten aus dem Stapel können dann auf der Vorder- und/oder Rückseite Kratzer entstehen. Mit Hilfe von Zwischenlagepapier lässt sich das Problem des unerwünschten Haftens weitgehend ausschalten. Notwendig ist das Papier besonders bei Aufzeichnungsmaterialien mit einem Aluminiumträger, dessen Rückseite nicht beschichtet ist. Das Zwischenlagepapier bringt jedoch neue Probleme mit sich. Die Herstellung der Aufzeichnungsmaterialien erfolgt vielfach auf In-line-Konfektionierungsanlagen, bei denen die Platten automatisch in der gewünschten Größe geschnitten und verpackt werden. Das Einlegen des Zwischenlagepapiers erfolgt dabei ebenso automatisch. Dieser Schritt ist jedoch relativ langsam und fehleranfällig. Darüber hinaus wirkt das Papier in manchen Fällen auf die strahlungsempfindliche Schicht ein und verändert deren Eigenschaften negativ. Das kann zu einer Verfärbung der Schicht, bewirkt durch eine Änderung des pH-Werts, einer Abnahme ihrer Lichtempfindlichkeit oder einer schnellen Alterung führen. Mit oberflächenversiegelten Papieren lässt sich die Wechselwirkung zwischen Papier und strahlungsempfindlicher Schicht vermindern; solche Papiere sind jedoch deutlich teurer. Die mit Zwischenlagepapier versehenen Plattenstapel werden in größeren Druckereien allgemein auf automatischen Anlagen verarbeitet, wobei das Papier üblicherweise ausgeblasen wird. Dieser

Vorgang ist wiederum relativ langsam und störanfällig. Das Papier ist zudem nicht wiederverwertbar und muß entsorgt werden.

Ohne Zwischenlagepapier kommt das in der JP-A 02-040 657 beschriebene  
5 Aufzeichnungsmaterial aus. Auf der Rückseite seines Aluminiumträgers befindet sich eine UV gehärtete Schicht, hergestellt aus einem photopolymerisierbaren Material. Die zur Herstellung der Rückseitenbeschichtung verwendete Zusammensetzung kann neben Monomeren noch Photosensibilisatoren, Bindemittel, Füllstoffe, Inhibitoren zur Verhinderung einer thermisch induzierten Polymerisation  
10 der Monomeren und andere Additive enthalten.

In der JP-A 06-202 312 ist ein Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung von Offsetdruckplatten offenbart, dessen Aluminiumträger ebenfalls auf der Rückseite mit einem organischen Polymer, wie Polyethylen, Polypropylen, Polybutadien, Polyester, Polycarbonat, Polyvinylacetal, Polyvinylchlorid, Polystyrol oder einem 15 Methacrylat-Harz, beschichtet ist. Durch die Rückseitenbeschichtung wird der Angriff des wäßrig-alkalischen Entwicklers auf den Aluminiumträger vermindert. Die lichtempfindliche Schicht in diesem Aufzeichnungsmaterial enthält 1 bis 10 Gew.-% einer im Entwickler unlöslichen Verbindung.

20 Ein Aufzeichnungsmaterial mit einem anodisierten Aluminiumträger, einer photopolymerisierbaren Schicht auf der durch das Anodisieren erzeugten Aluminiumoxid-  
schicht sowie einer 0,1 bis 8,0 µm dicken Rückseitenbeschichtung ist in der JP-A 09-265 176 offenbart. Die Rückseitenbeschichtung besteht aus einem gesättigten  
25 copolymerisierten Polyesterharz, einem Phenoxyharz, einem Polyvinylacetal oder einem Vinylidenchlorid-Copolymer, das jeweils eine Glas-Übergangstemperatur  $T_g$  von 20 °C oder mehr aufweist. Ein Verkratzen der Platten während des Transports im Stapel und das Ablösen der strahlungsempfindlichen Schicht durch ein zu festes Anhaften an der Rückseite der darüber liegenden Platte sollen damit verhindert  
30 werden.

- Ein Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Offsetdruckplatten, das ohne Zwischenlagepapier gestapelt werden kann, ist auch in der EP-A 528 395 beschrieben. Es umfaßt einen (Aluminium-)Träger, eine 0,01 bis 8,0 µm dicke Schicht aus einem organischen polymeren Material mit einer Glas-Übergangstemperatur von nicht weniger als 20 °C auf der Rückseite des Trägers und eine lichtempfindliche Schicht auf der Vorderseite des Trägers. Auf der lichtempfindlichen Schicht wiederum befindet sich eine diskontinuierliche Mattierungsschicht, die aus Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von nicht mehr als 100 µm und einer durchschnittlichen Höhe von nicht mehr als 10 µm besteht. Mattierungsschichten, insbesondere solche aus einem Material mit einer niedrigen Glas-Übergangstemperatur, neigen jedoch dazu, mit der Rückseite der im Stapel darüber liegenden Platte zu verkleben. Größere Bereiche der strahlungsempfindlichen Schicht können dadurch abgelöst werden, so daß das Aufzeichnungsmaterial dann nicht mehr weiter verwendet werden kann.
- Ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Mattierungsschicht auf der strahlungsempfindlichen Schicht und einer weiteren, ebenfalls diskontinuierlichen Mattierungsschicht auf der Rückseite des Trägermaterials ist in der EP-A 883 028 offenbart. Das Trägermaterial ist allgemein eine bis zu mehreren Tausend Metern lange Aluminiumbahn von etwa 0,2 mm Dicke, die nach dem Beschichten in der Regel wieder aufgerollt wird („coil-to-coil-Verfahren“). Im Innern der Rolle herrscht dabei ein höherer Druck als in den äußeren Bereichen. Das führt dazu, daß die auf der Vorderseite befindliche Mattierungsschicht ungleichmäßig stark geschädigt wird. Ein Aufzeichnungsmaterial mit einer stark geschädigten Mattierungsschicht erfordert später im Kontaktkopierrahmen längere Evakuierzeiten. Durch die zusätzliche Mattierungsschicht auf der Rückseite wird dieses Problem weitgehend gelöst.
- Gegenstand der EP-A 490 515 ist eine vorsensibilisierte Druckplatte, die nach dem bildmäßigen Belichten mit einer wäßrigen Alkalimetallsilikat-Lösung entwickelt wird.

Um zu verhindern, daß der Entwickler Aluminium aus der Rückseite der Platte herauslöst, ist diese mit einer organischen polymeren Beschichtung versehen, die im Entwickler unlöslich ist. Die Beschichtung enthält Polymere, wie Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polybutadien, Polyamid, Polyurethan, Polyharnstoff, 5 Polyimid, Polysiloxan, Polycarbonat, Epoxharze, Polyvinylchlorid, Polyvinyliden-chlorid oder Polystyrol. Sie kann auch eine thermisch oder photochemisch härtende Komponente umfassen.

In der DE-A 199 08 529 ist ein Aufzeichnungsmaterial beschrieben mit einem 10 Träger, der auf der Rückseite eine Schicht aus einem organischen polymeren Material mit einer Glas-Übergangstemperatur von 45 °C oder mehr aufweist, und einer auf der Vorderseite des Trägers befindlichen lichtempfindlichen Schicht, die pigmentiert ist.

15 Gegenstand der DE-A 100 29 157 ist ein Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung von Offsetdruckplatten, das einen dimensionsstabilen Träger, eine auf der Vorderseite des Trägers befindlichen strahlungsempfindliche Schicht und eine auf der Rückseite des Trägers befindliche, gegen Verarbeitungchemikalien resistente Schicht aufweist, die ein organisches polymeres Material umfaßt, wobei die Glas-Übergangstemperatur des organischen polymeren Materials 35 °C oder mehr 20 beträgt und die auf der Rückseite befindliche Schicht pigmentiert ist

Nachteilig an den bekannten Aufzeichnungsmaterialien mit Rückseitenbeschichtung ist, daß ihre Herstellung aufwendig ist und häufig technische Probleme mit sich 25 bringt. Bei Verwendung von festen Partikeln (z.B. Kieselgelpigmente) entstehen notwendigerweise Zweiphasensysteme. Dabei können die festen Bestandteile sehr schnell wieder sedimentieren, so daß es häufig schwierig ist, ein solches Zweiphasengemisch in Form einer Schicht anzutragen. Daneben sind die festen Partikel nicht immer verträglich mit dem umgebenden Matrixmaterial. Daneben 30 können Kieselgelpartikel von sehr starken Entwicklern (das sind solche mit einem

pH-Wert von mehr als 13) angegriffen und unter bestimmten Bedingungen, z.B. nach längerer Einwirkzeit, aufgelöst werden. Dies führt dann wieder zu Problemen, die mit der Auflösung von Rückseitenoxid, mit Korrosionsphänomenen bei Silberplatten oder gar der Ablösung der Rückseitenschicht einhergehen. Es bestand daher die Aufgabe, eine Rückseitenbeschichtung zu finden, bei der diese Probleme nicht mehr auftreten und die darüber hinaus einfach und kostengünstig hergestellt werden kann.

10

15

20

25

30

Gelöst wurde die Aufgabe durch eine kontinuierliche rauhe oder strukturierte Rückseitenbeschichtung, die ohne feste Pigmentpartikel auskommt und daher in Form eines einphasigen, flüssigen Gemisches angetragen werden kann. Das Gemisch ist dabei so viskos, daß eine einmal aufgeprägte oder auf andere Weise erzeugte rauhe oder strukturierte Oberfläche vor der nachfolgenden, in der Regel thermisch und/oder photochemisch erfolgenden, Härtung nur wenig oder gar nicht verläuft.

Das flüssige Beschichtungsgemisch (im folgenden auch als „Lack“ bezeichnet) hat dazu allgemein eine Viskosität im Bereich von 80 bis 1000 mPa·s, bevorzugt 100 bis 600 mPa·s.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist damit ein Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung von Offsetdruckplatten mit einem bahn- oder plattenförmigen Träger, einer strahlungsempfindlichen Schicht auf der Vorderseite des Trägers und einer kontinuierlichen, pigmentpartikelfreien Schicht auf der Rückseite des Trägers, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Rückseitenschicht im wesentlichen aus einem organischen polymeren Material mit einer Glas-Übergangstemperatur Tg von mindestens 45°C besteht und ihre Oberfläche eine Glätte nach Bekk von 5 bis 800 s hat.

Wesentlicher Bestandteil der Rückseitenbeschichtung ist allgemein ein organisches, polymeres Material, das praktisch unlöslich in Wasser und wäßrig-alkalischen Entwicklern ist. In einer Ausführungsform ist die Rückseitenbeschichtung physikalisch trocknend (d.h. nicht selbsthärtend). Für eine solche Beschichtung

besonders geeignete Materialien sind Polyolefine (wie Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, Polybutadien oder Polysisopren), Polyester, Polycarbonate, Polyamide, Polysiloxane, Polystyrol, Homo- oder Copolymere aus bzw. mit Alkylacrylat- oder Alkylmethacrylat-Einheiten (wie Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Styrol/Methylmethacrylat-Copolymere), Polyvinylacetat, Phenoxyharze (beispielsweise Harze aus Bisphenol-A und Epichlorhydrin), Polyvinylchlorid (PVC) oder Polyvinyliden-chlorid (PVDC). Falls erforderlich, kann die Schicht daneben noch Additive in untergeordneten Mengen enthalten. Dazu gehören beispielsweise Weichmacher, Farbstoffe, Silikonverbindungen oder oberflächenaktive Mittel. Bei physikalisch trocknenden, nicht selbsthärtenden Rückseitenbeschichtungen hat das organische polymere Material bevorzugt eine Glas-Übergangstemperatur von 50 °C oder mehr. In einer weiteren Ausführungsform ist die Rückseitenbeschichtung selbsthärtend. Sie enthält dann neben den organischen polymeren Materialien auch monomere oder oligomere Verbindungen, die unter der Einwirkung von Strahlung, Hitze und/oder Oxidationsmitteln polymerisieren, kondensieren oder vernetzen und damit eine Härtung der Schicht bewirken. Für diesen Zweck geeignet sind besonders additionspolymerisierbare Acrylate oder Methacrylate, wie Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, (2-Hydroxy-ethyl)-(meth)acrylat, Trimethylolpropan-mono-, -di- oder -tri(meth)acrylat oder Pentaerythrittri(meth)acrylat. Geeignet sind daneben auch (Meth)acrylamide, wie N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Butyl- oder N-Isobutyl-(meth)acrylamid; ferner Allylester, wie Allylacetat; Vinylether, wie Butyl-vinyl-ether, Octyl-vinyl-ether, Decyl-vinyl-ether, (2-Methoxy-ethyl)-vinyl-ether, Diethylenglykol-vinylether oder Benzyl-vinyl-ether; polyfunktionelle Urethan-acrylate, die unter der Einwirkung von UV-Strahlung aushärten, sowie Diisocyanat/Diol-Gemische, die unter Einwirkung von Hitze zu Polyurethanen aushärten. Der allgemeinen Praxis folgend steht in der vorliegenden Anmeldung „-(meth)acrylat“ für „-acrylat und/oder -methacrylat“. Entsprechendes gilt für „-(meth)acrylamid“ und andere Derivate der Acryl- bzw. Methacrylsäure. Wie beschrieben kann die Härtung der Rückseitenbeschichtung auch durch aktinische Strahlung induziert werden, d.h. die Rückseitenbeschichtung ist in diesem Fall

lichtempfindlich. Zur Unterscheidung davon wird die strahlungsempfindliche Schicht auf der Vorderseite des Trägers als „Bildschicht“ bezeichnet, denn nur diese wird bildmäßig bestrahlt und entwickelt.

- 5 Die rauhe bzw. strukturierte Oberfläche der Rückseitenbeschichtung wird mit Hilfe besonderer Antragsverfahren oder -werkzeuge erreicht. Besonders geeignet ist zunächst der Walzenantrag. Dabei können Glatt- oder Raster-Walzen eingesetzt werden, die einen Direkt- oder Indirekt-(Offset)-Antrag, einen Gleichlauf- oder einen Gegenlauf-Auftrag bewirken. Geeignet ist auch der Antrag mit Hilfe einer Gegendruckwalze oder Kisscoat.



- 10 Der Lack befindet sich dabei zunächst in einer Lackwanne, von wo er mit einer Schöpfwalze und einer Auftragswalze auf den Träger (das ist vorzugsweise eine Aluminiumbahn oder ein Aluminiumband mit einer Dicke von etwa 0,1 bis 0,3 mm) aufgetragen. Falls erforderlich, können dabei auch noch eine oder mehrere Gegenwalzen eingesetzt werden. Anstelle einer offenen Lackwanne kann auch mit einer geschlossenen Kammerkralle angetragen werden.

- 15 Die Struktur hängt dabei von der Oberfläche der Beschichtungswalze, den Relativgeschwindigkeiten der Walzen zueinander bzw. der Beschichtungswalze zum Substrat ab. Je nachdem wie groß die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Auftragswalze und Band ist, wird die auf der Auftragswalze geschaffene Lackstruktur ohne oder mit nur geringer Veränderung auf das Band übertragen. Von besonderer Bedeutung ist dafür naturgemäß die Rheologie des Lackes, insbesondere dessen Viskosität. Durch Erwärmung des Lackes und/oder der Walzen und/oder des Bandes können die Fließeigenschaften des Lackes nach Bedarf eingestellt werden. Beim Übertragen einer warm erzeugten Lackstruktur auf ein nicht erwärmtes Band sorgt die rasche Lackabkühlung auf dem Substrat für eine Erhöhung der Viskosität und damit für eine Fixierung der erzeugten Strukturen. Von 20 Bedeutung sind darüber hinaus die Härte der eingesetzten Gummiwalzen und



deren Anpreßdruck. Die gewünschten Strukturen können sowohl mit oberflächenstrukturierten Walzen als auch mit Glattwalzen erzeugt werden. Strukturierte Walzen sind in verschiedenen Formen bekannt. Besonders zu nennen sind darunter die Rasterwalzen. Diese können Vertiefungen (pyramidale Näpfchen, hexagonale Näpfchen usw.), Linienraster (Haschurenwalzen), Diagonal-Linienraster oder Kombinationen davon aufweisen.

Die gewünschte unebene Struktur kann auch nach dem Beschichten erzeugt oder eine bereits vorhandene nachträglich verändert werden. So kann mit einer Verreiberwalze (beispielsweise einer gegenläufigen Chromwalze) eine strukturierte Oberfläche geglättet werden. Mit einer strukturierten Walze bzw. einem aufgesetztem Rakelstab (Drahtrakele oder eingestochener Rakelstab) kann eine längsorientierte Linienstruktur erreicht werden.

Als eine Möglichkeit zur Lackstrukturierung kann die Viskositätsabhängigkeit von der Lacktemperatur genutzt werden. Durch "Abschrecken" eines beim Antragen auf mehr als Raumtemperatur erwärmten Lacks auf einem nicht erwärmten Band kann die Auftragsstruktur bis zur Härtung erhalten bleiben. Durch Vorwärmung des Trägermaterials kann der Lackverlauf verbessert und die Oberflächenstruktur geglättet werden.

Der dimensionsstabile, flächige Träger kann aus einer Vielzahl von Materialien hergestellt sein. Geeignet sind beispielsweise Träger aus Kunststofffolie (insbesondere Polyesterfolien, speziell Polyethylenterephthalatfolien), bevorzugt sind jedoch Träger aus einem Metall oder einer Metallegierung. Von diesen wiederum bevorzugt sind Träger aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. Die Vorderseite des Aluminiumträgers wird zweckmäßig mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauht und/oder anodisch oxidiert und, falls erforderlich, noch zusätzlich hydrophilisiert (beispielsweise durch Behandeln mit Polyvinylphosphonsäure). Bei der anodischen Oxidation kann auch die Rückseite des Aluminiumträgers teilweise oder

ganz mit einer Aluminiumoxidschicht überzogen werden. Die kontinuierliche Schicht aus Aluminiumoxid ist elektrisch nichtleitend und verhindert damit die Bildung von Lokalelementen. Das ist beispielsweise wichtig, wenn die Bildschicht silberhalogenidhaltig ist. Weitere Schichten zwischen Träger und strahlungsempfindlicher Schicht sind jedoch ebenfalls möglich, beispielsweise hydrophilierend wirkende Schichten oder Grundierungsschichten. Der Träger kann auch mit einer Schicht aus einem keramischen Material versehen sein (additive graining). Die Dicke des Trägers beträgt allgemein 0,1 bis 1,0 mm, bevorzugt 0,2 bis 0,6 mm.

10

Es ist möglich, den mit der Rückseitenbeschichtung versehenen Träger wieder aufzurollen („coil-to-coil“-Verfahren). Da die Rückseitenbeschichtung besonders stabil ist, wird sie dabei praktisch nicht beschädigt, auch nicht im Innern der Rolle, wo der höchste Druck herrscht und die stärksten Kräfte darauf einwirken.

15

Je nach Art ihrer Zusammensetzung kann die Bildschicht für UV-Strahlung, sichtbares Licht und/oder IR- oder Hitzestrahlung empfindlich sein. Die strahlungsempfindliche Komponente in der Bildschicht kann beispielsweise ein Diazoniumsalz sein, eine Kombination aus einem Photopolymerisationsinitiator und einem polymerisierbaren Monomer (insbesondere einem Monomer mit einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppe), eine Kombination aus einer Verbindung, die bei Bestrahlung Säure bildet, und einer durch die photochemisch erzeugte Säure spaltbaren Verbindung. Die Bildschicht kann darüber hinaus IR-Farbstoffe, Ruß und/oder Sensibilisatoren enthalten.

20

25

30

Besonders häufig verwendet in positiv arbeitenden Bildschichten werden Ester aus einer 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäure und einer Verbindung mit mindestens einer phenolischen Hydroxygruppe. Die letztgenannte Verbindung weist bevorzugt mindestens 3 phenolische Hydroxygruppen auf. Ganz besonders bevorzugt für die Veresterung sind Verbindungen, die 3 bis 6 phenolische Hydroxygruppen besitzen. Beispiele hierfür sind 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon,

- 2,3,4-Trihydroxy-3'-methyl-, -propyl- oder -isopropyl-benzophenon, 2,3,4,4'-Tetrahydroxy-benzophenon, 2,3,4,2',4'-Pentahydroxy-benzophenon, 2,3,4,2',3',4'-Hexahydroxy-benzophenon und 5,5'-Diacyl-2,3,4,2',3',4'-hexahydroxy-diphenylmethan. In der Regel sind darin nicht alle phenolischen Hydroxygruppen verestert.
- 5 Der Veresterungsgrad, bezogen auf alle Hydroxygruppen, liegt typischerweise bei 60 bis 95 %. Amide der 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäure sind ebenfalls geeignet. Brauchbare Veresterungskomponenten sind auch Kondensationsprodukte aus Pyrogallol und Aldehyden oder Ketonen sowie Kondensationsprodukte aus alkylierten Phenol und Formaldehyd. Der Gehalt an strahlungsempfindlichen Verbindungen liegt bei etwa 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches. Bildschichten, die als strahlungsempfindliche Komponente Naphthochinondiazidsulfonsäureester oder -sulfonamide enthalten, sind besonders sensitiv für UV- und sichtbares Licht.
- 
- 10 15 Positiv arbeitende Bildschichten, die für UV-Strahlung und sichtbares Licht unempfindlich sind, jedoch durch IR- oder Hitzestrahlung bebildert werden können, sind ebenfalls bekannt (EP-A 900 653). Die Schicht enthält als strahlungsempfindliche Komponente Rußpartikel oder einen im IR-Bereich sensitiven Farbstoff in dispergierter Form. IR-Strahlung, insbesondere IR-Laserstrahlung, bewirkt eine bildmäßige Differenzierung in der Schicht, so daß sich die bestrahlten Bereiche durch einen Entwickler entfernen lassen.
- 20 25 Verwendbar sind auch Aufzeichnungsmaterialien mit einer positiv arbeitenden Bildschicht, die eine Kombination aus einer Verbindung mit mindestens einer durch Säure spaltbaren C-O-C-Bindung und einer Verbindung, die unter Einwirkung von aktinischer Strahlung eine starke Säure bildet, enthält. Solche Schichten sind dem Fachmann bekannt und zahlreich beschrieben, beispielsweise in der EP-A 717 317.

- Photopolymerisierbare Bildschichten enthalten üblicherweise neben einem polymeren Bindemittel eine radikalisch photopolymerisierbare Komponente (Monomer) und einen Initiator, der bei Einwirkung von aktinischer Strahlung die Polymerisation des Monomers einzuleiten vermag. Der Initiator ist beispielsweise eine Kombination aus einem photoreduzierbaren Farbstoff und einem Metallocen, insbesondere einem Titanocen. Die Monomere enthalten vielfach radikalisch polymerisierbare Acrylat- oder Methacrylat-Gruppen. Die Lichtempfindlichkeit solcher Schichten lässt sich noch weiter steigern, wenn Monomere mit mindestens einer photooxidierbaren Gruppe oder zusätzlich noch Oniumverbindungen, insbesondere Iodonium oder Sulfoniumsalze, eingesetzt werden. Photopolymerisierbare Schichten werden durch Luftsauerstoff beeinträchtigt. Sie werden daher oftmals durch eine für Sauerstoff wenig durchlässige Deckschicht geschützt, die jedoch von wäßrigen Entwicklern vollständig wieder entfernt wird.
- Die Bildschicht kann auch Silberhalogenid als strahlungsempfindliche Komponente enthalten. Sie umfaßt dann eine Silberhalogenid-Emulsionsschicht. Bevorzugt sind Bildschichten, die nach dem Silbersalzdiffusionsverfahren („silver complex Diffusion Transfer Reversal process“, kurz als DTR-Verfahren bezeichnet) arbeiten. Dann besteht sie aus zwei oder mehr Teilschichten, wie in den EP-A 4 10 500, 423 399 oder 883 027 näher beschrieben. Zuunterst, also dem Träger am nächsten, befindet sich üblicherweise eine Empfangsschicht, die Silberkeime enthält. Die Keime initiieren die Entwicklung der eindiffundierten Silber-Komplexe zu einem Silberbild, wenn ein geeigneter Entwickler darauf einwirkt. Die Entwicklungskeime werden bevorzugt hergestellt durch Auftragen von kolloidalem Silber, Gold, Platin, Palladium oder anderen Metallen. Sie können ferner aus Schwermetallsulfiden oder -seleniden, beispielsweise Sulfiden von Antimon, Wismuth, Cadmium, Cobalt, Blei, Nickel, Palladium, Platin, Silber oder Zink bestehen. Besonders geeignet sind Palladiumsulfid sowie das in der US-A 4 563 410 beschriebene Nickel-/Silbersulfid,  $\text{NiS} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ . Geeignet sind ferner Polyselenide oder Polysulfide von Schwermetallen. Darüber hinaus können noch Farbstoffe oder Pigmente als Lichthof-

schutzmittel (Anti-Halomittel) vorhanden sein und zwar entweder als Bestandteil der Keimschicht oder in einer separaten Schicht. Die Art des Farbstoffs oder Pigments richtet sich danach, in welchem Bereich des Spektrums die Silberhalogenid-Emulsionsschicht empfindlich ist. Die Keimschicht ist sehr dünn (allgemein weniger als 0,5 µm); sie enthält normalerweise kein Bindemittel. Wie bereits beschrieben, ist die Keimschicht nicht zwingend notwendig. Wenn keine solche Schicht vorhanden ist, übernehmen Bestandteile des metallischen Trägers die Rolle der Entwicklungskeime. Es ist schließlich auch möglich, die Bildempfangsschicht bzw. Keimschicht auf einem separaten Träger anzutragen. Solche aus 2 Elementen bestehenden DTR-Materialien sind prinzipiell bekannt.



Über der Empfangsschicht befindet sich eine dünne, silberfreie Zwischenschicht, beispielsweise eine Schicht aus Pigment und einem hydrophilen, filmbildenden Polymer, beispielsweise Polyvinylalkohol oder Pullulan. Als nächstes folgt eine Silberhalogenid-Emulsionsschicht. Das Silberhalogenid ist beispielsweise Silberchlorid, -bromid, -bromoiodid, -chlorobromoiodid oder eine Mischung davon. Das Silberhalogenid besteht zweckmäßig zu mehr als 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Silberhalogenide, aus Silberchlorid. Daneben sind häufig noch geringe Mengen an Silberchloroiodid und/oder Silverbromid vorhanden. Die Silberhalogenid-Partikel in der Emulsionsschicht haben normalerweise eine mittlere Größe von 0,05 bis 1,0 µm, bevorzugt 0,25 bis 0,45 µm. Sie lassen sich auch so herstellen, daß der Kern der Partikel eine andere Zusammensetzung aufweist als die Hülle. Silverbromid befindet sich häufig ausschließlich im Kern. Als Bindemittel für diese Schicht werden allgemein hydrophile Kolloide, bevorzugt Gelatine, verwendet. Die Gelatine ist dabei zweckmäßigerweise nicht gehärtet. Anstelle oder zusätzlich zu der Gelatine können noch andere Polymere eingesetzt werden, beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Poly(meth)-acrylamid, Polyacrylsäure, Cellulose oder Cellulosederivate (besonders Celluloseether, wie Hydroxyalkyl- oder Carboxymethyl-cellulose), Stärke oder Alginate. Schließlich kann die Emulsionsschicht auch noch Farbstoffe enthalten, um die

20



25

30

spektrale Empfindlichkeit der Silberhalogenidschicht einzustellen und/oder um eine unerwünschte Lichtstreuung zu verhindern. Das sind beispielsweise Methin-, Cyanin- oder Hemicyaninfarbstoffe. Schließlich kann die Silberhalogenidschicht übliche Emulsionsstabilisatoren enthalten, beispielsweise Azaindene, speziell Tetra- oder Pentaazaindene. Die Azaindene sind vorzugsweise mit Amino- oder Hydroxygruppen substituiert. Ein Beispiel für ein solches substituiertes Azainden ist 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraaza-inden. Als Stabilisatoren geeignet sind auch quaternisierte Benzothiazole, Benzotriazole und heterocyclische Mercaptoverbindungen, beispielsweise mit Mercaptogruppen substituierte Tetrazole und Pyrimidine. Ein Beispiel für ein solches Tetrazol ist 1-[3-(2-Sulfo-benzoylamino)-phenyl]-5-mercpto-tetrazol.

Auf der Silberhalogenid-Emulsionsschicht kann sich in einer bevorzugten Ausführungsform noch eine Schutzschicht befinden. Sie hat allgemein ein Gewicht von 0,50 bis 1,75 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 0,60 bis 1,20 g/m<sup>2</sup> und besteht zweckmäßig aus ungehärterter Gelatine (eine 10 gew.-%ige wäßrige Lösung der Gelatine hat bei 40 °C und bei pH 6 eine Viskosität von vorzugsweise weniger als 20 mPa•s). Die Deckschicht kann wiederum Farbstoffe und/oder Farbpigmente und/oder Mattierungsmittel enthalten. Dabei besteht das Mattierungsmittel allgemein aus Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,2 bis 10 µm, bevorzugt 0,5 bis 6,0 µm.

Negativ arbeitende Schichten, die für eine Bebilderung mit UV- oder sichtbarem Licht vorgesehen sind, enthalten in vielen Fällen Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukte. Das sind insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Diazoniumsalzen. Solche Kondensationsprodukte sind bekannt u.a. aus der DE-A 12 14 086 (= US-A 3 235 384). Sie werden im allgemeinen durch Kondensation einer mehrkernigen aromatischen Diazoniumverbindung, vorzugsweise von substituierten oder unsubstituierten Diphenylamin-4-diazoniumsalzen mit aktiven

Carbonylverbindungen, vorzugsweise Formaldehyd, in stark saurem Medium, vorzugsweise konzentrierter Phosphorsäure, hergestellt.

5 Die Bildschicht kann auch nach einem elektrophotographischen Prinzip bebildert werden. Sie enthält in diesem Fall gewöhnlich auf einem elektrisch leitenden Träger eine photoleitfähige Schicht, die einen organischen Photoleiter enthält.

10

Neben der strahlungsempfindlichen Komponente enthält die Bildschicht üblicherweise noch ein polymeres, organisches Bindemittel. Bevorzugt sind Phenol/Formaldehyd-Kondensate, wobei unter der Bezeichnung „Phenol“ hier auch substituierte Phenole, wie Resorcin, Cresol, Xylenol, Trimethylphenol und ähnliche verstanden werden sollen. Neben oder zusätzlich zum Formaldehyd können andere Aldehyde oder auch Ketone als Kondensationspartner eingesetzt werden. Geeignet sind auch Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Diolen oder Diaminen, insbesondere solche mit aciden Gruppen. Weiterhin sind zu nennen Polymere mit Einheiten aus Vinylaromaten, N-Aryl-(meth)acrylamiden oder Aryl(meth)acrylaten, wobei diese Einheiten jeweils noch eine oder mehrere Carboxygruppe(n), phenolische Hydroxygruppen, Sulfamoyl- oder Carbamoylgruppen aufweisen.

15

20 Wenn das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial auf der Vorderseite pigmentiert oder mattiert ist, dann beträgt die Glätte nach Bekk der Oberfläche dieser Seite allgemein weniger als 600 s, bevorzugt 100 bis 150 s.

25

Die weitere Verarbeitung (bildmäßiges Belichten bzw. Bestrahlen, Entwickeln usw.) erfolgt bei den erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien praktisch wie bei Aufzeichnungsmaterialien ohne Rückseitenbeschichtungen. Da die Rückseitenbeschichtung gegen Verarbeitungsschemikalien resistent ist, verhindert sie zudem einen Angriff des Entwicklers auf den Träger. Das ist insbesondere bei Aluminiumträgern bedeutsam. Diese werden von alkalischen, insbesondere von stark alkali-

schen, Entwicklern angegriffen, was die Belastung des Entwicklers erhöht und ihn dadurch weniger ergiebig macht.

- 5 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. „Gt“ steht darin für „Gewichtsteil(e)“. Prozente sind Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben.

In den Beispielen werden die nachfolgenden Verfahren zur Herstellung der Rückseitenbeschichtung eingesetzt:

10

### Walzenantragsverfahren

#### R1- Walzenantrag für glatte Oberflächen

- 15 Verfahren: Direktantrag im Gegenlauf  
System: Lackwanne/ Chrom-Rasterwalze (100 mm Durchmesser) mit Linienraster von 54 Linien/cm und 30° Neigung, Kunststoff-Abstreifrakel auf der Rasterwalze

- 20 Nach dem Auftrag auf das Band wurde die Lackschicht durch eine Verreiberwalze geglättet. Verreiberwalze ist eine polierte Chromwalze von 80 mm Durchmesser, die von dem freilaufendem Band schwach umschlungen wird und mit 200 Upm gegen den Bandlauf dreht.

- 25 Substrat: Aluminiumband, Stärke 190 µm  
Antragsparameter: Bandgeschwindigkeit : 40 m/min  
Umfangsgeschwindigkeit der Chrom-Rasterwalze: 60 m/min  
Umfangsgeschwindigkeit der Verreiberwalze: 50 m/min  
UV-Härtung: 200 mWatt/ cm, ohne Inertgas
- 30 Die Oberfläche war homogen und sehr glatt. Bekk-Glätte: 1.700 s

*R2-Walzenantrag für feinstrukturierte Oberflächen*

Verfahren: Indirekt-Gleichlauf  
System: Lackwanne/Chromwalze (100 mm Durchmesser), Gummi-Antragswalze (EPDM, 72 shore Härte, Durchmesser 100 mm);  
5 Lackwanne und Chromwalze temperiert  
Substrat: walzblankes Aluminiumband, Stärke 140 µm  
Antragsparameter: Lacktemperierung: 55°C  
Bandgeschwindigkeit : 40 m/min



Umfangsgeschwindigkeit der Chrom-Schöpfwalze: 22 m/min  
Anpressung: Chromwalze/Gummiwalze: -0,4 mm  
Umfangsgeschwindigkeit der Gummiantragswalze: 32 m/min  
Anpressung: Gummiwalze/ Substrat: 4,5 bar

UV-Härtung: 400 mWatt/ cm, ohne Inertgas

15 Die Oberfläche war sehr feinnarbig strukturiert in Längsrichtung. Bekk-Glättet: 187  
s

*R3-Walzenauftrag für Rillenstruktur*

Verfahren: Indirekt-Gegenlauf  
20 System: Lackwanne/ Chromwalze (100 mm Durchmesser), Gummi-Antragswalze (EPDM, 65 shore Härte, Durchmesser 80 mm);  
Lackwanne und Chromwalze temperiert  
Substrat: walzblankes Aluminiumband, Stärke 190 µm  
Antragsparameter: Lacktemperierung: 45°C

25 Bandgeschwindigkeit: 40 m/min  
Umfangsgeschwindigkeit der Chrom-Schöpfwalze: 22 m/min  
Anpressung: Chromwalze/Gummiwalze: - 0,6 mm  
Umfangsgeschwindigkeit der Gummiantragswalze: 32 m/min  
Anpressung: Gummiwalze/Substrat: 4,5 bar

30 UV-Härtung: 200 mWatt/cm, ohne Inertgas

Die Oberfläche zeigte feine längsorientierte Rillen. Bekk-Glättung: 227 s

*R4-Rasterwalze für Linienauftrag*

Verfahren: Direkt-Gleichlauf

5 System: Chromrasterwalze mit Kammerkralle (250 mm Durchmesser). Verwendet wurde eine Haschurenwalze (Linienraster mit 54 Linien/cm, 28° Neigung und einem Füllvolumen von 32 ml/m<sup>2</sup>). Lackvorratsbehälter, Kammerkralle und Chromrasterwalze temperiert.

10

Substrat: Rückseite eines vorbehandelten Aluminiumbandes, Stärke 140 µm

Antragsparameter: Lacktemperierung: 51 °C

Bandgeschwindigkeit: 60 m/min

Umfangsgeschwindigkeit der Rasterwalze: 58 m/min

15

Anpressung: Chromwalze/ Substrat: -0,35mm

UV-Härtung: 600 mWatt/cm mit Stickstoff-Inertisierung auf 63 ppm Sauerstoffgehalt.

20

Die Oberfläche zeigte nach dem Härteten gleichförmige Diagonallinien in der Geometrie der Haschurenwalze. Bekk-Glättung: 55 s

25

*W4-Rasterwalzenantrag*

Verfahren: Indirekt-Gleichlauf, Übertrag im Kisscoat-Verfahren

System: Keramikrasterwalze mit Kammerkralle, (200 mm Durchmesser). Verwendet wurde ein Raster hexagonaler Näschen mit einem Füllvolumen von 32 ml/m<sup>2</sup>. Gummi-Übertragswalze (Polyurethan, 68 shore Härte, Durchmesser 200 mm). Lackvorratsbehälter, Kammerkralle und Keramikrasterwalze temperiert.

30

Substrat: Rückseite einer der o.g. Beschichtungen auf Aluminiumband, Stärke 150 µm

Antragsparameter: Lacktemperierung: 48°C

Bandgeschwindigkeit : 80 m/min

Umfangsgeschwindigkeit der Keramik-Rasterwalze: 80 m/min,  
gleichsinnig zur Gummiwalze

5

Anpressung: Keramikwalze/Gummiwalze: -0,35 mm

Umfangsgeschwindigkeit der Gummiantragswalze: 79 m/min

Die Übertragung auf das Band erfolgte im Kisscoat-Verfahren, um die Gefahr  
möglicher Einlaufspuren der Alu-Bandkanten auf die Gummiwalze zu reduzieren.

10

UV-Härtung: 600 mWatt/ cm, ohne Inertgas

Die Oberfläche war grobnarbig strukturiert. Bekk-Glättung: 80 s

15

#### *W5-Walzenantrag mit strukturierter Gummiwalze*

Verfahren: Indirekt-Gegenlauf

System: Lackwanne/Chromwalze (100 mm Durchmesser), strukturierte  
Gummi-Antragswalze (Polyurethan 78 shore Härte, Durch-  
messer 95 mm). In die Gummiwalze war ein Vlies eingearbeitet,  
das der Walze nach dem Gummieren eine papierähnliche  
Oberflächenstruktur gab. Lackwanne und Chromwalze waren  
temperiert.

20

Antragsparameter: Lacktemperierung: 45°C

Bandgeschwindigkeit: 20 m/min

25

Umfangsgeschwindigkeit der Chrom-Schöpfwalze: m/min

Anpressung: Chromwalze/Gummi-Übertragswalze: -0,75 mm

Umfangsgeschwindigkeit der Gummiübertragswalze: 22 m/min

Anpressung: Gummiwalze/ Substrat: 4,5 bar

UV-Härtung: 200 mWatt/ cm, ohne inertgas

30

Die Oberfläche war papierähnlich strukturiert. Bekk-Glättung: 125 s.

### Antrag mit Hilfe von Schlitzdüsensystemen

Im Unterschied zu gewöhnlichen Düsenspalten, die einen planparallelen Ausgang besitzen, um eine möglichst gleichförmige Lackverteilung quer zum Bahnlauf zu erzeugen, wurde ein Spalt benutzt, dessen Austritt über die Breite nicht gleichförmig war, sondern eine Form von vielen regelmäßigen Austrittskanälen zeigte. Dies wurde dadurch erreicht, daß in den Düsenspalt eine in Richtung zum Lackfluß längsstrukturierte Maske eingelegt wurde und der Querschnitt der Längslinien das Volumen des Lackaustrettes quer zur Bahn bestimmte. Wurde das Lackauftragsvolumen so gewählt, daß der Lack nicht mehr vollständig quer zur Bahn verlief, so blieb die Oberfläche längsstrukturiert.

Die Kanäle des Düsenspaltes können rechteckig, dreieckig, U-förmig oder anders gestaltet werden. Die Kanalabstände können regelmäßig oder unregelmäßig sein. Zur Beeinflussung der Lackviskosität kann die Düse temperiert sein.

### S1-Schlitzdüsensystem

Die Schlitzdüse hatte einen Düsenkanalaustritt, der gleichförmige Dreieckstrukturen mit 90° Winkel und einer Basislänge von 250 µm und einer Kanalhöhe von 250 µm aufwies.

	Bandgeschwindigkeit:	12 m/min
	Abstand Düse/Band:	30 µm
25	Auftragsvolumen:	2 cm <sup>3</sup> / min bei einer Beschichtungsbreite von 1 cm
	Substrat:	walzblankes Aluminiumband der Stärke 290 µm

Es resultierte ein regelmäßiges Linienmuster mit 4 Linien pro cm. Die Erhabenheit der Linien (Höhendifferenz zwischen Tal und Spitze) betrug bis zu 6 µm.

### Sprühantrag

Beim Sprühlackieren sind Orangenschalenstrukturen unerwünschte Effekte, die dadurch entstehen, daß am Sprühsystem der Lack in kleine Tröpfchen zerstäubt wird und diese nach dem Auftreffen auf das Substrat wieder zu einem geschlossenen Naßfilm verlaufen müssen. Je nach Tröpfchendurchmesser, Oberflächenspannung des Lackes und des Substrates, der Lackviskosität, der Oberflächenladung der Tröpfchen sowie der Gesamt-Lackauftragsmenge bleibt ein Teil der Tröpfchenstruktur erhalten oder diese verläuft zu einem vollkommenen homogenen Naßfilm.



Es ist auch bekannt, durch Sprühverfahren diskrete Tröpfchen z.B. als Abstandshalter auf Flachdruckplatten aufzutragen.

Zerstäubungstechniken: Hochrotationsglocke mit elektrostatischer Unterstützung  
15 Druckluftzerstäubung  
Airless-Zerstäubung  
Rein elektrostatische Zerstäubungsverfahren (z. B.  
Scheibe, ESTA-Sprühbalken)

20

#### **SP-1 Sprühantrag: Hochrotationsglocke mit elektrostatischer Unterstützung**

Einer der unten beschriebenen Lacke wurde mittels einer horizontal angeordneten, mit hoher Umdrehungszahl rotierenden Sprühglocke („Hochrotationsglocke“) zerstäubt und auf einem sich darunter bewegenden im Kontakt geerdeten Aluminiumband abgeschieden. Der Lack wurde durch ein temperierbares statisches Mischsystem im Durchlauf unmittelbar vor dem Sprühorgan auf 58 °C erwärmt.

30

Sprühbedingungen: Hochrotationsglocke mit Durchmesser 60 mm, Drehzahl 28.000 Upm  
Aufladung 28 kV  
Abstand zum Band: 210 mm

Sprühkegelbreite ca. 500 mm, Fördermenge: 30 ml / min  
Bandgeschwindigkeit: 12 m/min

Es resultiert eine Lackierung mit Orangenschalenstruktur. Bekk-Glätte: 250 s

5

**SP-2 Sprühantrag: Druckluftzerstäubung**

Einer der unten beschriebenen Lacke wurde mittels Zweistoff-Sprühdüse mit Druckluft zerstäubt und auf einem sich senkrecht von unten nach oben bewegendem Aluminiumband abgeschieden. Der Lack wurde mit einem elektrischen Lackerhitzers im Durchlauf vor der Sprühdüse auf 65 °C erwärmt.

10

Sprühbedingungen: Zweistoffdüse mit Durchmesser 0,45 mm und Luftdruck von 4,5 bar.

Abstand zum Band: 150 mm, Sprühbreite ca. 150 mm  
Fördermenge: 22 ml / min

15

Bandgeschwindigkeit 10 m/min

Es resultierte eine Lackierung mit starker Orangenschalenstruktur.

**Rückseitenbeschichtungen:**

20

L1: 80 Gt eines multifunktionellen Acrylatmonomers (®Laromer LR8986 der BASF AG)

20 Gt eines multifunktionellen Acrylatmonomers (®Laromer DPGDA der BASF AG)

25

3 Gt einer 20 %igen Lösung von Cellulose-acetobutyrat in Tripropylene glycoldiacrylat (TPGDA) (CAB 551-0.2 der BASF AG)

2 Gt multifunktionelles Acrylatmonomer (®Ebecryl 170 der UCB S.A.)

4 Gt 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on als Photoinitiator (®Darocur 1173 der Ciba Specialty Chemicals)

wurden so aufgebracht, daß ein Naßfilm mit einem Gewicht von 3 g/m<sup>2</sup> entstand. Der Naßfilm wurde anschließend unter einer 160 W/cm Quecksilberdampflampe für 20 s belichtet. Die Viskosität des Lackes betrug bei RT 378 mPa·s.

5

- L2: Ein thermisch aushärtender Lack aus 15 Gt eines Polyurethans (®Desmodur 2170 der Bayer AG) und 85 Gt Butanon wurde aufgebracht und bei 150°C Trocknertemperatur getrocknet, wobei eine Schicht mit einem Gewicht von 21 g/m<sup>2</sup> entstand. Die Lackviskosität betrug bei Raumtemperatur (RT; entspricht 23 °C) 589 mPa·s.

15

- L3: Polyethersulfon (®Ultrason 6010 der BASF AG) 12% in N-Methyl-pyrrolidon (NMP) wurde aufgebracht und bei 150°C Trocknertemperatur getrocknet, wobei eine Schicht mit einem Gewicht von 9 g/m<sup>2</sup> entstand. Die Viskosität der Lösung betrug bei RT 931 mPa·s

	Antrags-verfahren	Lack	Bekk	R <sub>aq</sub>	R <sub>al</sub>	R <sub>zq</sub>	R <sub>zl</sub>
RS1	R1	L1	1700	0,10	0,10	0,41	0,33
RS2	R2	L1 <sup>(0)</sup>	187	0,80	0,75	3,79	2,50
RS3	R3	L1	227	0,07	0,93	0,33	3,35
RS4	R4	L1	42	1,61	0,27	8,55	1,17
RS5	W5	L1	125	0,70	1,26	2,92	5,16
RS6	W6	L2	147	1,02	1,29	4,51	5,04
RS7	R4	L3	7,5	2,60	0,36	9,39	1,43
RS8	S1	L3	439	0,07	0,74	0,26	2,81
RS9	SP1	L1	250	0,66	0,65	1,88	1,71
RS10	SP2	L1	397	0,56	0,49	1,12	0,98

20

25

30

- (0): enthält 2 Gt Kieselgelfüllstoff mit einer mittleren Korngröße von 4 µm (bezogen auf das Gesamtgewicht)

**Vorderseitenbeschichtungen:**

P1: 7,8 Gt eines Kresol-Formaldehyd Novolaks mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem mittleren Molekulargewicht nach GPC von 6.000 (Polystyrol-Standard),

5

3,2 Gt eines Veresterungsprodukts aus 1,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid und 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon,

---

0,4 Gt 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid,

0,2 Gt Victoriareinblau (Color Index No. 44045),

ad 100 Gt eines Lösemittelgemisches aus THF und 1-Methoxy-propan-2-ol (50:50)

Schichtgewicht: 2 g/m<sup>2</sup>

15

P2: 7,8 Gt eines Kresol-Formaldehyd Novolaks mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem mittleren Molekulargewicht nach GPC von 6.000 (Polystyrol-Standard),

3,2 Gt eines Veresterungsprodukts aus 1,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid und 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon,

0,4 Gt 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid,

0,2 Gt Victoriareinblau (C.I. 44045),

0,1 Gt eines Kieselgelfüllstoffes einer mittleren Korngröße von 4 µm,

25

ad 100 Gt eines LM-Gemischs aus THF und 1-Methoxy-propan-2-ol (50:50)

Schichtgewicht 2 g/m<sup>2</sup>

P3: 4,5 Gt eines Veresterungsproduktes von 1,2-Diazonaphthochinon-5-sulfonylchlorid und eines Pyrogallol/Aceton-Harzes (s. Beispiel 1 in der US 3,635,709)

11,0 Gt eines Kresol/Formaldehyd Novolak Harzes,

5 0,2 Gt 2-(4-Methoxy-phenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin,

0,1 Gt Oil Blue #603 (Orient Chemical Industries Co., Ltd),

0,04 Gt Fluortensid (®Megafac F-177 von Dainippon Ink & Chemicals),

100,00 Gt Butan-2-on und

---

100,00 Gt Propylenglykol-monomethylether

0  
Schichtgewicht 2,0 g/m<sup>2</sup>

Diese Schicht wurde 1 min bei 100°C getrocknet. Anschließend wurde eine Mattierungsschicht wie folgt aufgetragen:

15

Ein MMA/Ethylacrylat/Acrylsäure-Copolymer (Gewichtsverhältnis 65:20:15), das teilneutralisiert war (Natrium, Kalium oder Ammonium-Salz), wurde in Wasser gelöst, so daß eine 12 %ige Lösung entstand. Diese Lösung wurde mit einer rotierenden, elektrostatischen Sprayvorrichtung (Umdrehungen des Sprühkopfes 25000 U/min) aufgetragen. Dabei wurden 40 ml/min versprüht, die Spannung am Sprühkopf betrug –90 kV. Der Sprühvorgang fand bei 25°C und 50 % Luftfeuchtigkeit statt. 2,5 Sekunden nach dem Besprühen mit der Copolymerlösung wurde die Kopierschicht mit Wasserdampf besprührt und dann für 5 s mit heißer Luft (60°C, relative Luftfeuchtigkeit 10%) getrocknet. Dabei entstanden Erhebungen auf der Mattierungsschicht von durchschnittlich 6 µm und einer Ausdehnung von 30 µm. Die durchschnittliche Dicke der Mattierungsschicht betrug 0,15 g/m<sup>2</sup>.

25

P4: 7,8 Gt eines Kresol-Formaldehyd Novolaks mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem mittleren Molekulargewicht nach GPC von 6.000 (Polystyrol-Standard),

30

	3,2 Gt	eines Veresterungsprodukts aus 1,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid und 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon,
	0,4 Gt	1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid,
5	0,2 Gt	Victoriareinblau (C.I. 44045),
	ad 100 Gt	eines Lösemittelgemischs aus Tetrahydrofuran (THF) und 1-Methoxy-propan-2-ol (50:50)

Diese Schicht wurde 1 min bei 100°C getrocknet. Das Schichtgewicht wurde danach mit 1,9 g/m<sup>2</sup> bestimmt. Anschließend wurde eine Mattierungsschicht wie folgt aufgetragen:

Ein elektrostatisches Sprühgerät mit einer Kapillare wurde mit einer Lösung bestückt, die aus 35% eines Kresol/Formaldehyd-Harzes und 65% Ethylenglykol-ethylether-acetat (2-Ethoxyethanolacetat) bestand. Die Leitfähigkeit der Lösung betrug  $1,2 \cdot 10^7$  pS m<sup>-1</sup>. Es wurde eine Spannung von -30kV angelegt. Es wurde dann bei einer Temperatur von 30°C aus einer Entfernung von 300 mm zur beschichteten Platte mit einer Sprührate von 0,70 cm<sup>3</sup> beschichtet. Auf diese Weise wurde eine diskontinuierliche Schicht erhalten, deren Partikel einen Durchmesser zwischen 30 und 40 µm haben und die Kopierschicht nicht durchdringen.

P5: 4,70 Gt eines Kresol/Formaldehyd-Novolaks mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem mittleren Molekulargewicht nach GPC von 6.000 (Polystyrol-Standard),  
 25 1,90 Gt eines Polyacetals aus 2-Ethyl-butyraldehyd und Triethylenglykol,  
 0,23 Gt 2-(4-Styryl-Phenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin,  
 0,02 Gt Kristallviolett,  
 0,10 Gt eines Kieselgelfüllstoffes einer mittleren Korngröße von 4 µm,  
 ad 100,00 Gt eines Lösungsmittelgemischs aus Butan-2-on und Ethen-glykol-monomethylether (90:10).

Schichtgewicht 1,9 g/m<sup>2</sup>

N1: 62,00 Gt eines mit Maleinsäureanhydrid funktionalisierten Polyvinylbuty-  
rals mit einem Molekulargewicht  $M_w$  = ca. 80.000, das 71 %  
5 Vinylbutyral-, 2 % Vinylacetat- und 27 % Vinylalkohol-Einheiten  
enthält,

21,00 Gt eines Diazoniumsalzpolykondensationsprodukts, hergestellt aus  
1 mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und einem  
4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether in 85%iger Phosphorsäu-

re, isoliert als Mesitylensulfonat,

2,50 Gt Phosphorsäure,

3,00 Gt Viktoriareinblau FGA (C.I. Basic Blue 81),

0,70 Gt Phenylazodiphenylamin,

2.570 Gt Ethylenglykol-monomethylether und

15 780 Gt Butan-2-on.

N2: wie N1, jedoch zusätzlich 0,10 Gt eines Kieselgelfüllstoffs mit einer mittleren  
Korngröße von 3 µm,

20 N3: wie N1, jedoch mit zusätzlicher Mattierungsschicht, die wie folgt aufgebracht  
wurde:

Ein MMA/Ethylacrylat/Acrylsäure-Copolymer (Gewichtsverhältnis 65:20:15),  
das teilneutralisiert war (Natrium, Kalium oder Ammonium-Salz) wird in  
25 Wasser gelöst (12 Gew-%). Diese Lösung wurde mit einer rotierenden,  
elektrostatischen Sprayvorrichtung (Umdrehungszahl des Sprühkopfes:  
25.000 U/min) aufgetragen. Dabei werden 40 ml/min versprüht, die Spannung  
am Sprühkopf betrug -90 kV. Der Sprühvorgang fand bei 25°C und 50%  
Luftfeuchtigkeit statt. 2,5 Sekunden nach dem Besprühen mit der Co-  
polymerlösung wurde die Kopierschicht mit Wasserdampf besprührt und dann

für 5 s mit heißer Luft ( $60^{\circ}\text{C}$ , relative Luftfeuchtigkeit 10%) getrocknet. Dabei entstanden Erhebungen auf der Mattierungspartikel mit einer durchschnittlichen Höhe von  $6 \mu\text{m}$  und einer Ausdehnung von  $30 \mu\text{m}$ . Die durchschnittliche Dicke der Mattierungsschicht ist  $0,15 \text{ g/m}^2$ .

5

Das Schichtgewicht der getrockneten Schichten N1 bis N3 betrug jeweils  $0,9 \text{ g/m}^2$  (im Fall der Schicht N3 vor dem Aufbringen der Mattierungsschicht).

---

N4:	4,50 Gt eines Copolymers aus Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat mit einer Säurezahl von 100 bis 120 und einem mittleren Molekulargewicht von $M_w = 100.000$ ,
10	2,00 Gt eines Urethanacrylats (®Plex 6661 der Röhm AG),
	3,00 Gt eines Umsetzungsprodukts von 1 mol Hexamethylendiamin mit 2 mol Hydroxyethyl-methacrylat,
15	0,35 Gt Phenylacridin,
	0,10 Gt Leukokristallviolett,
	0,05 Gt Kristallviolett,
ad	100,00 Gt eines Gemisches aus Propylenglykol-monomethylether (®Dowanol) und Butan-2-on (70:30).

20

Nach dem Trocknen betrug das Schichtgewicht  $1,0 \text{ g/m}^2$ . Auf diese strahlungsempfindliche Schicht wurde eine wasserlösliche Deckschicht aufgebracht. Dazu wurde die folgende Beschichtungslösung verwendet:

25

7,00 Gt	eines Polyvinylalkohols mit 12 % Acetatgruppen,
0,01 Gt	eines Fettalkoholethoxylats mit 8 Ethylenoxideinheiten,
ad 100,00 Gt	Wasser.

Das Gewicht der Deckschicht betrug nach dem Trocknen  $2,0 \text{ g/m}^2$ .

30

	T1:	9,70 Gt	eines Kresol/Formaldehyd-Novolaks mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem mittleren Molekulargewicht nach GPC von 6.000 (Polystyrol-Standard),
5		0,80 Gt	Poly(4-Hydroxystyrol) mit einem $M_w$ von 4.000 bis 6.000 und einem $M_n$ von 2.100 bis 3.100 (®Maruka Lyncur M, Typ-S2 der Maruzen Petrochemical Co., Ltd.),
		8,00 Gt	einer Rußdispersion bestehend aus: 5,00 Gt Ruß (Spezialschwarz der Degussa AG),
10		66,00 Gt	des oben beschriebenen Novolaks (30 %ig in $\gamma$ -Butyrolacton),
		28,99 Gt	$\gamma$ -Butyrolacton und
		0,01 Gt	Siliconentschäumer (RC31 der Agfa-Gevaert AG),
15		40,00 Gt	Propylenglykol-monomethylether,
		31,00 Gt	Aceton und
	15	10,50 Gt	$\gamma$ -Butyrolacton.
	T2:	9,00 Gt	Polystyrol-Latex mit einer mittleren Teilchengröße von 2 $\mu\text{m}$ (25% in Wasser), hergestellt durch Emulsionspolymerisation
20		27,10 Gt	eines anionischen Cyanin-Farbstoffs, 2-[2-(2-Chlor-3-{2-[1,1-dimethyl-3-(2-sulfo-ethyl)-1,3-dihydro-benzo[e]indol-2-yliden]-ethyliden}-cyclohex-1-enyl)-vinyl]-{(1,1-dimethyl-1H-benzo[e]indolium-3-yl]-ethansulfonat (Triethylammoniumsalz), s. Formel (I) in der EP-A 908 305
		27,00 Gt	einer Polyacrylsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 000 (bestimmt durch GPC in DMAc mit PMMA-Standards)
25		0,50 Gt	Fluortensid (®MegaFac F-177 von Dainippon Ink & Chemicals)
		ad 100 Gt	vollentsalztes Wasser („VE-Wasser“)

wurden so aufgebracht, daß eine Schicht von 2 g/m<sup>2</sup> entsteht.

- A1: Zuerst wurde eine Keimschicht erzeugt, die 2,3 mg Silberkeime (hergestellt aus kolloidalem Silber) enthielt. Auf diese Keimschicht wurde eine Zwischenschicht aufgebracht, die aus einer Mischung aus Bindemittel (Pullulan) und Farbpigment (®Levanyl Rot Dispersion) bestand. Die Zwischenschicht enthielt 0,1 g/m<sup>2</sup> Pullulan und 0,2 g/m<sup>2</sup> Levanyl Rot Dispersion.
- 5
- 
- Auf die Zwischenschicht wurde dann eine ungehärtete, negativ-arbeitende, cadmiumfreie Gelatine/Silberchloroiodid-Emulsion (Gewichtsverhältnis 99,75:0,25) aufgebracht. Pro mol AgX enthielt diese Schicht ferner 1 mmol 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraaza-inden und 2,2 mmol 1-[3-(2-Sulfo-benzoylamino)-phenyl]-5-mercpto-tetrazol. Das Silberhalogenid wurde in einer Menge aufgetragen, die 2,4 g/m<sup>2</sup> Silbernitrat entsprach. Die Gelatine wurde in einer Menge von 1,6 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die Gelatine bestand aus zwei verschiedenen Arten, von denen eine die Viskosität von 21 mPa·s (0,7 g/m<sup>2</sup>) und die andere von 14 mPa·s (0,9 g/m<sup>2</sup>) hatte.
- 10
- 
- Auf die Silberhalogenid-Emulsionsschicht wurde schließlich eine Deckschicht aufgebracht, die aus 0,7 g/m<sup>2</sup> Gelatine mit einer Viskosität zwischen 10 und 12 mPa·s, 0,1 g/m<sup>2</sup> Levanyl Rot Dispersion und 0,12 g/m<sup>2</sup> eines Mattierungsmittels mit einem Teilchendurchmesser von 7,5 µm bestand.
- 15
- 
- E1: 6,50 Gt Styrol/MSA-Copolymer (Gewichtsverhältnis Styrol/MSA = 1,4) mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 100.000,
- 20
- 
- 4,00 Gt 2,5-Bis(4-diethylamino-phenyl)-[1,3,4]oxadiazol,
- 25
- 
- 0,02 Gt Rhodamin FB (C.I. 45170) und
- 30
- 
- 0,02 Gt Acriflavin in
- 45,00 Gt Aceton und
- 45,00 Gt γ-Butyrolacton.

Alle Beispiele zeigten kopiertechnisch keine Unterschiede zu Platten ohne Rückseitenbeschichtung. Zum Vergleich wurde kein Beispiel ohne Rückseitenschicht aufgenommen, da die Nachteile dieser Varianten im Stand der Technik hinreichend erläutert sind.

5

#### Test 1:

Erscheinungsbild nach Lagerung unter Einfluß höherer Gewichte (Bedingungen:  
Stapel mit 100 Platten 600 x 800 mm mit zusätzlicher Beschwerung von 50 kg für 2  
Wochen bei 50 °C und 50 % rel. Luftfeuchte):

10

- |    |   |  |
|----|---|--|
| -- | = | großflächige Schichtablösung durch Verklebungen  |
| -  | = | partielle Schichtablösung  |
| 0  | = | "pinholes" durch beginnende Verklebung bzw. Änderung<br>des visuellen Erscheinungsbildes durch Diffusions-<br>prozesse bei mehr als 10 % der Platten |
| 15 |   |  |
| +  | = | weitgehender Schichterhalt   |
| ++ | = | praktisch keine Schichtablösung, Fehlerrate kleiner als<br>3 %   |

15

#### Test 2:

20

Abheben vom Stapel mit Greifern einer handelsüblichen automatischen Verarbeitungsanlage nach Lagerung. Bewertet wurde der prozentualen Anteil von 500 Platten, bei dem beim Abheben Störfälle auftraten:

25

- |    |   |   |
|----|---|---|
| -- | = | Störfälle bei mehr als 10 % der Platten |
| -  | = | Störfälle bei bis zu 10 %               |
| 0  | = | Störfälle bei bis zu 5 %                |
| +  | = | Störfälle bei bis zu 2 %                |
| ++ | = | keine Störfälle                         |

30

Die Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Beispiele mit unterschiedlichen Vorder- und Rückseitenbeschichtungen:

Vor- der- seite	Rückseiten										
	Test	RS1	RS2	RS3	RS4	RS5	RS6	RS7	RS8	RS9	RS10
5	P1 1	0			++			++		+	
	P1 2	-			++			++		+	
10	P2 1	+	++	++	++	++	++	++	++	++	
	P2 2	+	++	++	++	++	++	++	++	++	
15	P3 1		+	+				+			+
	P3 2		+	+				+			+
5	P4 1	-		+		+		+		+	
	P4 2	0		++		++		++		++	
10	P5 1				++				+		
	P5 2				++				++		
5	N1 1		+	+				+		+	
	N1 2		+	+				+		+	
10	N2 1	+	++	++	++	++	++	++	++	++	
	N2 2	+	++	++	++	++	++	++	++	++	
15	N3 1								+		+
	N3 2								++		++
5	N4 1	-	+	+	++	+	+	+	+	+	
	N4 2	-	+	+	++	+	+	++	+	+	
10	T1 1		+	+		+	+		+		
	T1 2		+	+		+	+		+		
15	T2 1		+		++	+		++		+	
	T2 2		+		++	+		++		+	
5	A1 1	0	+	+	++	+	+	++	+		+
	A1 2	0	+	+	++	+	+	++	+		+
10	E1 1			+						+	
	E1 2			+						+	

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung von Offsetdruckplatten mit einem bahn- oder plattenförmigen Träger, einer strahlungsempfindlichen Schicht auf der Vorderseite des Trägers und einer kontinuierlichen, pigmentpartikelfreien Schicht auf der Rückseite, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseitenschicht im wesentlichen aus einem organischen polymeren Material mit einer Glas-Übergangstemperatur Tg von mindestens 45°C besteht und ihre Oberfläche eine Glätte nach Bekk von 5 bis 800 s hat.
- 10
2. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische polymere Material ein durch Einwirken von Hitze und/oder UV-Strahlung thermisch vernetztes Polymer ist.
- 15
3. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseitenschicht eine Glätte nach Bekk-Wert von 5 bis 600 s hat.
- 20
4. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseitenschicht auf ihrer Oberfläche eine aus Längs- oder Querrillen bestehende Struktur aufweist, wobei das Verhältnis der Ra-Werte zueinander vorzugsweise mindestens 5 und das der Rz-Werte zueinander vorzugsweise mindestens 6 beträgt.
- 25
5. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktur der Rückseitenschicht richtungsunabhängig ist.
- 30

13. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Walzenantrag mit einer Rasterwalze ausgeführt wird.

5 14. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Walzenantrag mit einer strukturierten Gummiwalze ausgeführt wird.

15. Verfahren zum Herstellen des Aufzeichnungsmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseitenschicht mit Hilfe eines Schlitzdüsensystems angetragen wird.



16. Verfahren zum Herstellen des Aufzeichnungsmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseitenschicht durch Sprühantrag aufgebracht wird.

15

17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseitenschicht aus einem Lack hergestellt wird, der eine Viskosität bei Raumtemperatur (23 °C) von 80 bis 1000 mPa·s, bevorzugt von 100 bis 600 mPa·s, hat.

20



Zusammenfassung:

Strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit strukturierter Rückseite

- 5 Die Erfindung betrifft Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung von Offsetdruckplatten mit einem bahn- oder plattenförmigen Träger, einer strahlungsempfindlichen Schicht auf der Vorderseite des Trägers und einer kontinuierlichen, pigmentpartikelfreien Schicht auf der Rückseite des Trägers. Die Rückseitenschicht besteht im wesentlichen aus einem organischen, polymeren Material mit einer Glas-Übergangstemperatur Tg von mindestens 45°C und ihre Oberfläche hat eine Glätte nach Bekk von 5 bis 800 s. Sie betrifft daneben ein Verfahren zur Herstellung dieses Aufzeichnungsmaterials.
- 
- 10



Creation date: 12-02-2003  
Indexing Officer: BBROWN8 - BARBARA BROWN  
Team: OIPEBackFileIndexing  
Dossier: 10016089

Legal Date: 06-09-2003

No.	Doccode	Number of pages
1	IDS	2
2	NPL	2

Total number of pages: 4

Remarks:

Order of re-scan issued on .....